ÜBER ACETYL- UND BENZOYL-PHENANTHREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

BRUNO ALBERT

AUS WELLENDINGEN (BADEN).

ACAD. LUDOVICIANA BIBL.

Freiburg i. B.
Hammerschlag & Kahle, G. m. b. H.
1911.

Dekan:
Geheime Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Meiner lieben Braut.

Abkürzungen:

A. = Annalen der Chemie.

B. = Berichte d. D. chem. Ges. Berlin.

C. = Chemisches Centralblatt.

F.P. = Fusionspunkt = Schmelzpunkt.

f = Gewicht eines ccm Stickstoffs nach der Tabelle von Gattermann's Lehrbuch (Aufl. VIII).

Einleitung.

Nachdem in den höchst siedenden Teilen des Steinkohlenteers das Phenanthren von Fittig und Ostermeier[1]), Gräbe und Hayduck[2]) gleichzeitig und unabhängig voneinander gefunden und seine Konstitution mit Sicherheit erkannt worden war, knüpfte man sofort auch die Hoffnung daran, dasselbe in ähnlicher Weise technisch verwerten zu können wie sein Isomeres: das Anthracen. Diese Hoffnungen erfüllten sich aber nicht; denn einerseits zeigte sich, daß das Phenanthren ganz andere Eigenschaften besaß als das Anthracen, so daß die Phenanthren- und Phenanthrenchinonderivate bis jetzt nicht in größerem Maße in der Farbstofftechnik verwendet werden konnten wie das Anthracen und seine Derivate; andererseits war die Konstitutionsbestimmung der Phenanthrenderivate infolge der vielen Isomeriemöglichkeiten (bei einem Substituenten 5, bei zwei gleichen Substituenten schon 25, bei drei gleichen sogar 60 Möglichkeiten) in vielen Fällen sehr schwer, so daß bald wieder ein Stillstand in der Erforschung dieses Gebietes eintrat. — Da erfolgte nun plötzlich von einer ganz anderen unerwarteten Seite das Wiedererwachen des Interesses der Phenanthrenderivate.

Es ergab sich nämlich aus einer Reihe von Arbeiten, daß ein enger Zusammenhang zwischen dem

[1]) A. 166, 361.
[2]) A. 167, 177.

Phenanthren und den Opiumalkaloiden: Morphin, Codein und Thebain besteht.

E. v. Gerichten [1]) und Schröther gelang es nämlich das Morphin durch die Zinkstaubdestillation in Phenanthren überzuführen und durch weitere Studien über diese Alkaloide zeigte sich, daß das Codein Methylmorphin und das Thebain Dimethylmorphin ist.

Seit diesen Entdeckungen begannen auch andere die Untersuchungen über Phenanthren wieder mit großem Erfolg aufzunehmen.

Überblickt man die bis jetzt in der Literatur verzeichneten Derivate des Phenanthrens, so sieht man, daß sich die Kenntnisse über dasselbe in den letzten Jahrzehnten wesentlich erweitert haben. Vor allem ist es Pschorr in Berlin, der durch seine Synthesen Aufschluß über die Konstitution vieler bis dahin nicht näher gekannter Phenanthrenderivate vermittelte. Nicht weniger erfolgreich waren auch Werner und seine Mitarbeiter mit ihren Untersuchungen, die vor allem darauf abzielten, das Morphol (3-,4-Dioxyphenanthren), ein Abbauprodukt des Morphins, synthetisch darzustellen, wozu nach einer Arbeit von M. A. Kunz [2]) Aussichten vorhanden zu sein scheinen.

Alle diese Derivate erhielten sie entweder durch Sulfurieren des Phenanthrens bei den verschiedensten Temperaturen und Überführen der Sulfogruppe in die Hydroxylgruppe oder durch Nitrieren des Phenanthrens, Reduktion der Nitrogruppe, Diazotieren des Amins, Einführung der Cyangruppe durch die Sandmeyer'sche Reaktion und Verseifung der Cyangruppe zur entsprechenden Säure usw.

---

[1]) A. 210, 396. E. v. Gerichten und Schröther, B. 15, 1484.

[2]) Zürich. Dissert. 1901.

Es lag nun auch die Vermutung nahe, Phenanthrenderivate zu erhalten durch die Friedel-Crafts'sche Ketonsynthese. Dieses zu untersuchen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, welche im hiesigen Laboratorium der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Willgerodt ausgeführt wurde.

I.

Monoacetylphenanthren u. Derivate desselben.

Die erste Ketonsynthese wurde mit dem einfachsten beständigen Säurechlorid, dem Acetylchlorid, ausgeführt, wobei das Phenanthren in Schwefelkohlenstoff gelöst und das Aluminiumchlorid allmählich hinzugefügt wurde. Läßt man zunächst das Reaktionsgemisch in der Kälte einen halben Tag stehen und erwärmt es zum Schluß noch etwas, so erhält man beim Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser eine dünnflüssige harzige Masse, die nicht zum kristallisieren zu bringen ist. Wurde sie der Wasserdampfdestillation unterworfen, so ging nur unverändertes Phenanthren über. Bei sehr stark überhitztem Wasserdampf dagegen wurde ein hellgelbes Öl übergetrieben, aus dem geringe Mengen einer weißen, bei 123° schmelzenden Substanz isoliert werden konnten. Durch die Analyse wurde bewiesen, daß dies die gesuchte Acetylverbindung war.

Alle folgenden Versuche zielten nun darauf hin, die Darstellung und Ausbeute des Acetylphenanthrens wesentlich zu verbessern. Zunächst wurde an dem Apparat, in dem die Ketonsynthese vollzogen werden sollte, ein Rührwerk angebracht, um die Reaktion gleichmäßiger zu gestalten. Ferner kam immer frisch dargestelltes und absolut trockenes Aluminiumchlorid zur Verwendung. Durch einen Überschuß von Acetylchlorid konnte die Anwesenheit von Phenanthren im Endprodukt vermieden werden. Eine Erhöhung der

Reaktionstemperatur führte zu einem dickflüssigen Reaktionsprodukt, aus dem selbst mit stark überhitztem Wasserdampf nichts mehr überzutreiben war. Das so erhaltene, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerlösliche Produkt wurde nun in Xylol oder Toluol gelöst, mit Tierkohle gekocht und zwei Tage zur Kristallisation stehen gelassen. Während dieser Zeit schieden sich kleine Nädelchen ab, die, wie später durch Analyse bewiesen wurde, Diacetylphenanthren waren.

Um Monoacetylphenanthren zu gewinnen, wurden die weiteren Versuche wieder bei Zimmertemperatur ausgeführt und mit einem großen Überschuß von Acetylchlorid zwei Tage unter Rühren sich selbst überlassen. Die so entstehende helle dickflüssige Masse wurde nach dem Zersetzen mit Wasser statt der obengenannten Wasserdampfdestillation vier bis fünfmal mit Ligroin ausgezogen, wobei das Monoacetylphenanthren und geringe Mengen eines dünnflüssigen Öles in Lösung gingen und aus dieser auskristallisierten. Auf diese Weise gelang es, aus 10 g Phenanthren eine Ausbeute von 6—7 g Monoacetylphenanthren zu erhalten, während die ersten Versuche kaum 1 g lieferten.

Zahlreiche weiter ausgeführte Versuche zeigten jedoch, daß das Gelingen der Reaktion oft von kaum zu beachtenden Kleinigkeiten und Umständen abhängt. Vor allem ist auf absolute Reinheit der Reagentien zu sehen. Auch die Temperatur spielt eine sehr große Rolle; ist sie zu niedrig, so entsteht ein phenanthrenhaltiges Produkt, das trotz aller Reinigungsversuche immer zwischen 90° und 110° schmilzt; wird die Temperatur zu hoch genommen, so bildet sich zum größten Teil Diacetylphenanthren.

Zur Charakterisierung der Ketonnatur des Acetyl-

phenanthrens wurden nach den üblichen Vorschriften das Phenyl-hydrazon und das Oxim dargestellt, welche beide sehr glatt sich erhalten lassen.

Um Aufschluß über die Stellung der Acetylgruppen im Phenanthren zu erhalten, wurde zunächst je 1 g des Ketons mit 2 g Chromsäureanhydrid oxydiert. Es entsteht dabei ein gelbgefärbtes bei 204—205° schmelzendes Produkt, das in großen, glänzenden Blättchen kristallisiert.

Farbe und Schmelzpunkt dieser Substanz und ebenso eine damit ausgeführte Analyse deuteten darauf hin, daß in ihr Phenanthrenchinon vorlag; gegen diese Annahme sprach aber die Kristallform. In der Literatur wird überall angegeben, daß das Phenanthrenchinon in Nadeln kristallisiert.

Übergießt man die erhaltenen gelben Blättchen mit conc. Schwefelsäure, so lösen sie sich unter Grünfärbung auf. Auf Zusatz von Wasser geht die Farbe zunächst in rot über, bis schließlich bei weiterem Zusatz ein gelber, flockiger Niederschlag ausfällt, der jetzt aus Alkohol in glänzenden Nädelchen von orangegelber Farbe kristallisiert und sich durch den Schmelzpunkt von 205° und durch die Analyse als Phenanthrenchinon erwies.

Die gleiche Umwandlung der Blättchen in Nadeln findet durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge statt. In diesem Lösungsmittel lösen sie sich ebenfalls mit dunkelroter Farbe, und auf Wasserzusatz wird auch hier eine gelbe Färbung erhalten.

Endlich sei noch erwähnt, daß die gelben Blättchen einer Temperatur von zunächst 100°, 150°, dann 180° und schließlich 200° je eine Viertelstunde ausgesetzt wurden. Dabei stellte sich heraus, daß in den beiden letzten Fällen, beim Umkristallisieren aus

Alkohol ein Gemisch von Blättchen und Nadeln vorhanden war.

Die Nadeln wieder in Blättchen zu verwandeln ist bis jetzt nicht gelungen.

Zur Charakterisierung dieser Nadeln als Chinon wurde die von Hinsberg [1]) angegebene, sehr leicht ausführbare Reaktion mit Phenylenorthodiamin ausgeführt. Die gleiche Reaktion ist dann auch mit den fraglichen Blättchen angestellt worden, die das gleiche Kondensationsprodukt lieferten wie die als Phenanthrenchinon erkannten Nadeln.

Da Kehrmann und Mattison [2]) festgestellt haben, daß eines der beiden Phenanthrenchinonsauerstoffatome große Neigung zur Vierwertigkeit besitzt, so lag die Vermutung nahe, daß sich bei der Oxydation zwei Moleküle aneinander gelagert hätten. Zwei Molekulargewichtsbestimmungen der Substanz, ausgeführt durch Schmelzpunktserniedrigung des Naphtalins und durch Siedepunktserhöhung des Benzols, bestätigten indessen diese Vermutung nicht.

Alle vorstehenden Versuche deuten darauf hin, daß es zwei isomere (physikalische Isomerie) Modifikationen des Phenanthrenchinons gibt, wovon sich die labile, in Blättchen kristallisierende durch die angegebenen Reaktionen in die stabile, in Nadeln kristallisierende Form überführen läßt.

Oxydiert man je 1 g Monoacetylphenanthren mit 4—5 g Chromsäureanhydrid, so entsteht sofort das in Nadeln kristallisierende, bei 205° schmelzende Phenanthrenchinon. Durch diese Oxydation ist die Konstitution der neuen Verbindung festgestellt; es ist dadurch bewiesen, daß die Acetylgruppe in die sog.

[1]) A. 237, 340.
[2]) C. 02. I. 591.

„Brücke“ eingetreten ist, daß sich also ein 9- oder 10-Acetylphenanthren der Formel,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \;.\; CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 \;.\; C.\,CO\,CH_3, \end{array}$$

gebildet hat. Wäre dies nicht der Fall, so hätte sich eine Phenanthrenchinonmonocarbonsäure bilden müssen.

Daß sich in der Brücke keine Carbonsäure bildet bei der Oxydation, entspricht den bisherigen Erfahrungen, daß alle Substituenten der Brücke glatt wegoxydiert werden. (Frey, Zürich. Dissert. 1900.)

Zur Darstellung der Phenanthrenessigsäure ist das Acetylprodukt der Willgerodt'schen Reaktion unterworfen worden, indem es mit gelbem Schwefelammonium im Bombenrohr auf 200° erhitzt wurde; es zeigte sich aber, daß bei dem Hitzegrad ein großer Teil der Substanz verharzt und verkohlt. Bei den nächsten Versuchen wurde deshalb nur eine Temperatur von 170—180° angewandt. Dabei bildete sich hauptsächlich Phenanthrenessigsäureamid und nur eine geringe Menge des Ammoniumsalzes der Säure, von der das Silbersalz dargestellt und analysiert wurde.

Bei der Reduktion des Acetylphenanthrens in heißem Eisessig durch Zinkstaub entstand das bereits von Pschorr[1]) aus 9-Chlorphenanthren mit Hülfe der Grignard'schen Reaktion dargestellte, bei 137° schmelzende 9-Phenanthrylmethylcarbinol, das aus Benzol in Nadeln kristallisiert. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, daß die Acetylgruppe die Stellung 9 im Phenanthren einnimmt.

Schließlich wurde auch die allgemeine Ketonreaktion, Ersatz des Ketonsauerstoffs durch Chlor, mit

[1]) B. 06. 1333.

Phosphorpentachlorid ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Chlorverbindung in der Wärme und beim Liegen an der Luft sich stark bräunt und wieder teilweise in das Keton zurückverwandelt.

Ein Versuch, das in Eisessig gelöste Dichlorid durch Zinkstaub zu reduzieren, gelang nur unvollkommen, weil sich die Chlorverbindung zu leicht wieder in das Keton zurückverwandelt. Um zum Ziele zu gelangen, wurde die Acetylverbindung mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Bombenrohr erhitzt; bei einer Temperatur von 140—150 ° blieb jedoch das Keton größtenteils unverändert. Die folgenden Versuche wurden deshalb bei einer Temperatur von 170—180 ° ausgeführt; hierbei entstand die gesuchte Äthylverbindung, zum Teil trat bei dieser hohen Temperatur auch Verharzung des Ausgangsmaterials ein.

II.

a. Diacetylphenanthren u. Derivate desselben.

Die weiteren Versuche beschäftigten sich mit der Untersuchung und besseren Darstellung des Diacetylphenanthres, das schon bei einem früheren Versuche (St. 9) in geringer Menge erhalten worden war.

Um größere Ausbeuten an Diacetylphenanthren zu erhalten, handelte es sich zunächst um die Feststellung der günstigsten Reaktionsbedingungen. Bei den zahlreichen in dieser Hinsicht angestellten Versuchen zeigte sich, daß man das Aluminiumchlorid und das Acetylchlorid am zweckmäßigsten in großem Ueberschuß, mit wenig Schwefelkohlenstoff versetzt, anwendet, und in die zum Sieden erhitzte Lösung das in wenig Schwefelkohlenstoff gelöste Phenanthren hinzutropfen läßt. Auf diese

Weise ist es gelungen, statt der früher immer harzig aussehenden Masse nach dem Zersetzen mit Wasser, jetzt ein direkt sich körnig abscheidendes, filtrierbares Produkt zu erhalten und aus 20 g Phenanthren die Ausbeute von 1—2 g auf 8—12 g zu erhöhen.

Zur näheren Untersuchung und Charakterisierung der entstehenden Substanz wurden auch in diesem Falle Kondensationsversuche mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin angestellt. Dabei wurde in alkoholischer Lösung nur das Monohydrazon, in Eisessig aber das Dihydrazon gewonnen. Von den Oximen ließ sich nur das Dioxim darstellen.

Zur Aufklärung der Konstitution des Diacetylphenanthrens wurde zunächst eine kleine Menge der Monoacetylverbindung nach der obigen Vorschrift weiter acetyliert. Da man durch diese Arbeit zu demselben bei 178° schmelzenden Diacetylphenanthren gelangt, so ist damit bewiesen, daß *eine* der Acetylgruppen in der Brücke steht.

Um die Stellung der *zweiten* Acetylgruppe aufzufinden, wurde das Diacetylphenanthren der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig unterworfen. Dabei wurde zunächst 1 g Keton mit 1 g, dann mit 2 und 3 g Chromsäureanhydrid versetzt. Da sich dabei immer verschieden kristallisierende Mischprodukte mit ständig wechselnden Schmelzpunkten ergaben, so wurde dann 1 g Keton mit 4—5 g Chromsäureanhydrid oxydiert. Der größte Teil des so entstandenen Oxydationsproduktes löste sich nun in Ammoniak oder Natronlauge. Aus der alkalischen Lösung fiel durch Säurezusatz ein gallertartiger Körper aus, der getrocknet, in ein gelbes, über 360° schmelzendes Pulver überging. Zwei mit dieser Substanz ausgeführte Analysen ließen auf ein Phenanthrendiketodicarbonsäureanhydrid,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C\ CO\ CO \\ |\qquad\quad \| \qquad\quad > O, \\ C_6H_4 \cdot C\ CO\ CO \end{array}$$

schließen.

Die Anhydridnatur dieser Verbindung wurde durch eine Schmelze mit Resorcin nachgewiesen, wobei sich eine dunkelrote Masse bildete, deren Lösung eine starkgrüne Fluorescenz zeigte. Um die Ketonnatur nachzuweisen, wurde das Anhydrid in Eisessig gelöst (worin es sich erst nach halbtägigem Kochen vollständig löste) und mit der theoretischen Menge Phenylhydrazin eine zeitlang gekocht. Aus der Lösung schied sich bei längerem Stehen eine dunkle, körnig aussehende Substanz ab, die beim Versuche sie weiter zu reinigen und umzukristallisieren in eine glasigfeste Masse überging, die nicht weiter untersucht werden konnte.

Schließlich wurde der Chromsäureanhydridzusatz noch weiter gesteigert, auf 1 g Keton wurden 8—9 g Chromsäureanhydrid verwendet. Das dadurch erzielte Resultat war sehr befriedigend; denn es entstand als Oxydationsprodukt Phenanthrenchinon. Es ist dadurch bewiesen, daß dem Diacetylphenanthren nur die folgende Formel,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C\ CO\ CH_3 \\ |\qquad\quad \| \\ C_6H_4 \cdot C\ CO\ CH_3, \end{array}$$

zukommen kann.

Zur weiteren Untersuchung wurde das Diacetylphenanthren ebenfalls in Eisessig mit Zinkstaub reduziert, wobei sich ein disekundärer Alkohol bildete.

Ferner wurde das Diacetylphenanthren durch Phosphorpentachlorid in das Tetrachlorderivat des

Diketons übergeführt, wobei sich auch hier zeigte, daß die Chlorverbindungen beim Liegen an der Luft sich stark bräunen und zersetzen.

Zum Schluß wurde der Vollständigkeit halber das Diketon auch der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Bombenrohr der Reduktion unterworfen, wobei das gesuchte Diäthylphenanthren entstand.

b. Höher acetylierte Phenanthrenderivate.

Um etwa noch höher acetylierte Phenanthrenderivate und Acetylphenanthrenchinone zu erhalten, wurden noch folgende Versuche ausgeführt:

Zur intensiveren Einwirkung des Acetylchlorids auf Phenanthren ließ man den als Verdünnungsmittel dienenden Schwefelkohlenstoff fort und die Reaktionsprodukte zunächst in der Kälte aufeinander wirken. Zum Schluß wurde auf einem Wasserbad erhitzt, wobei sich eine zähflüssige Masse bildete, welche mit viel Wasser versetzt, sich in dunkelbraunen Flocken abscheidet. Trotz zahlreicher Reinigungs- und Kristallisationsversuchen konnten aus derselben keine reinen Substanzen erhalten werden.

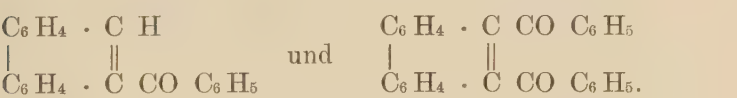
Als weiterer Acetylierungsversuch wurde statt Phenanthren, Phenanthrenchinon in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid der Einwirkung von Acetylchlorid unterworfen, wobei zunächst in der Kälte und dann bei Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs (also bei 47 °) gearbeitet wurde; beide Male ergab sich aber das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

III.

Mono- und Di-benzoylphenanthren.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der Friedel-Crafts'schen Ketonsynthese auf Phenanthren zu zeigen, wurden auch Versuche mit Benzoylchlorid unter Anwendung der vorher gewonnenen Erfahrungen unternommen. Es ließ sich sowohl ein Benzoylphenanthren als auch ein Dibenzoylphenanthren darstellen.

Beide lieferten, einer starken Oxydation unterworfen, neben Benzoesäure Phenanthrenchinon, so daß auch hier der Eintritt der Benzoylgruppen in die Brücke festgestellt ist. Es kommen diesen Verbindungen folgende Formeln zu:



Beide Ketone gingen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Bombenrohr in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. Da sich aber nebenbei eine beträchtliche Menge von Ölen bildete, so wurde ein kleiner Teil des Monobenzoylphenanthrens einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Auch auf diese Weise trat die Reduktion ein, und wenn auch ein Teil der Substanz verkohlte, so war das erhaltene Destillationsprodukt doch leicht rein zu erhalten.

Experimenteller Teil.

I.

9-Acetylphenanthren,

In einem mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter versehenen Rundkolben löst man 10 g Phenanthren in Schwefelkohlenstoff auf und versetzt die Lösung mit 5—6 g frisch destilliertem Acetylchlorid. Unter Rühren trägt man dann in dieselbe allmählich bei Zimmertemperatur (nicht über 20°) etwa 10 g frisch dargestelltes, absolut trocken gehaltenes Aluminiumchlorid ein und überläßt unter fortwährendem Rühren das anfangs grüngefärbte, später braune Reaktionsprodukt zwei Tage sich selbst. Zum Schlusse erwärmt man noch gelinde auf etwa 20—25°, sodaß der Schwefelkohlenstoff nicht in's Sieden gerät, und läßt wieder erkalten. Hierauf zersetzt man die körnig ausssehende Masse, indem man durch den Tropftrichter vorsichtig, unter stetem Rühren Eiswasser und darauf noch 10 ccm conc. Salzsäure zufließen läßt. Die dunkelrotgefärbte Schwefelkohlenstofflösung trennt man durch einen Scheidetrichter von der wässerigsauren Lösung und destilliert von der event. filtrierten Lösung den Schwefelkohlenstoff ab. Gelingt es nun nicht, aus der ölig oder harzig aussehenden Masse

durch starkes Kühlen und Stehenlassen etwas Festes abzuscheiden, so zieht man dieselbe zweckmäßig 4—5 Mal mit Ligroin aus; hierbei bleibt die harzige Schmiere ungelöst, während das Monoacetylphenanthren und geringe Mengen eines dünnflüssigen Öles in Lösung gehen. Das Ligroin läßt man zweckmäßig in einem großen abgesprengten Trichter, bei dem der untere Teil gut verkorkt ist, verdunsten, so daß das sich zuerst abscheidende dünnflüssige Öl zu Boden sinkt und sich in dem unteren Teile ansammelt. Das sich später abscheidende Acetylphenanthren wird dadurch am Auskristallisieren nicht gehindert. Auf diese Weise gelingt es, ein schon rein weißes Produkt zu erhalten, das durch Umkristallisieren aus Alkohol weiter gereinigt und in bläulich fluorescierenden bei 123° schmelzenden Blättchen erhalten wird.

Analyse:

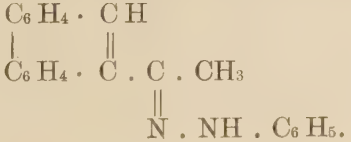
0,1270 g Sbst.: 0,4055 g CO_2 : 0,0704 g H_2O

$C_{16}H_{12}O$ (M.-G. = 220).

Berechnet:	Gefunden:
87,23 % C.	87,0 % C.
5,49 % H.	6,2 % H.

Das Monoacetylephenanthren löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Ligroin; mit stark überhitztem Wasserdampf ist es flüchtig.

Phenylhydrazon des 9-Acetylphenanthrens,



2 g Keton werden in Eisessig gelöst und darauf mit einem geringen Überschuß von Phenylhydrazin (1,1 g) eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Filtriert man die nicht zu verdünnte, noch heiße Lösung, so kristallisiert schon beim Abkühlen das Hydrazon vollkommen rein in hellgelben bei 181 ° schmelzenden Blättchen aus. Die Kristalle hat man sofort abzufiltrieren, weil sie sonst durch die später sich abscheidenden Harze und Öle verunreinigt werden.

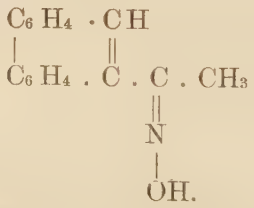
Analyse:

0,2112 g Sbst. lieferten bei 24 ° und 742 mm Druck 18,5 ccm Stickstoff.

$C_{22}H_{18}N_2$ (M.-G. = 310,1).

Berechnet:	Gefunden:
9,02 % N.	9,54 % N.

Oxim des 9-Acetylphenanthrens,



2 g Keton, in Alkohol gelöst, werden mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 3—4 g Natriumhydroxyd, beide in wenig Wasser gelöst, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Um noch etwa unverändertes Keton zu entfernen, wird dann noch einmal eine geringe Menge von salzsaurem Hydroxylamin hinzugegeben und noch kurze Zeit erwärmt. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wodurch man einen weißen, flockigen Niederschlag

erhält, der aus Alkohol in kleinen Blättchen kristallisiert. Der Schmelzpunkt des Oxims liegt bei 80°.

Analyse:

0,1535 g Sbst. lieferten bei 20° und 748 mm Druck 8,5 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{13}ON$ (M.-G. = 235,2).

Berechnet:	Gefunden:
5,96 % N.	6,20 % N.

Oxydationsprodukte des 9-Acetylphenanthrens.

A. Oxydation des Ketons mit Chromsäureanhydrid. Zu **Phenanthrenchinon.**

a) 3 g Keton werden in wenig Eisessig gelöst und in die schwach siedende Lösung 6 g Chromsäureanhydrid, in Eisessig gelöst, langsam zutropfen gelassen. Nach Verlauf von 3—4 Stunden destilliert man ungefähr die Hälfte des Eisessigs ab und gießt die hinterbleibende grüngefärbte Lösung in kaltes Wasser. Der sich ausscheidende voluminöse, hellgelbe Niederschlag liefert aus Alkohol umkristallisiert, goldglänzende, bei 204—205° schmelzende Blättchen, die sich leicht in Eisessig, Benzol und Äther, schwerer in Alkohol lösen.

Analyse:

0,234 g Sbst. : 0,6918 g CO_2 : 0,0846 g H_2O.

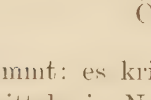
$C_{14}H_8O_2$ (M.-G. = 208).

Berechnet:	Gefunden:
80,75 % C.	80,60 % C.
3,85 % H.	4,07 % H.

Molekulargewichtsbestimmung.

10 g Naphtalin wurden geschmolzen und von der unterkühlten Flüssigkeit durch plötzliches heftiges Rühren der Erstarrungspunkt bestimmt. Hierauf wurden 0,1261 g Sbst. in das Naphtalin eingetragen und die dadurch erzeugte Schmelzpunktserniedrigung des Lösungsmittels festgestellt; sie betrug 0,43°. Das Molekulargewicht der zu untersuchenden Substanz ist somit $= \frac{100 \cdot 70 \cdot 0{,}1261}{10 \cdot 0{,}43} = 205$. Die Molekulargröße des Phenanthrenchinons ist 208.

b) Läßt man in der gleichen Weise auf je 1 g Keton 3—5 g Chromsäureanhydrid einwirken, so erhält man ein mehr orangegefärbtes Produkt, das in allen seinen Eigenschaften mit dem in der Literatur [1]) beschriebenen Phenanthrenchinon,



übereinstimmt: es kristallisiert aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln in Nadeln und schmilzt bei 205°.

Analyse:

0,1842 g Sbst. : 0,5441 g CO_2 : 0,0692 g H_2O.
$C_{14}H_8O_2$ (M.-G. = 208).

Berechnet:	Gefunden:
80,75 % C.	80,60 % C.
3,85 % H.	4,20 % H.

Zur weiteren Charakterisierung dieser beiden sich durch die Kristallform unterscheidenden Oxydations-

[1]) A. 166, 365; 167, 139; 196, 37.

produkte als Phenanthrenchinon wurde das von Hinsberg [1]) entdeckte „Phenanthrophenazin" dargestellt.

Zu einer alkoholischen Lösung von 0-Phenylendiamin gibt man eine schwach erwärmte Lösung der durch Oxydation gewonnenen Nadeln oder Blättchen in Eisessig; sofort scheidet sich ein voluminöser Niederschlag, aus feinen hellgelben Nadeln bestehend, aus, dessen Schmelzpunkt bei 219—220° liegt. Hinsberg fand den Schmelzpunkt 217°.

B. Behandlung des Ketons mit gelbem Schwefelammonium:

Darstellung des 9-Phenanthrenessigsäureamids und der 9-Phenanthrenessigsäure.

9-Phenanthren-essigsäureamid,

$$\begin{array}{lll} C_6H_4 & . \; C & . \; H \\ | & \;\; \| & \\ C_6H_4 & . \; C & . \; CH_2 \; . \; CO \; . \; NH_2. \end{array}$$

2 g Keton wurden mit 10—12 g gelbem Schwefelammonium, hergestellt nach der Vorschrift von Willgerodt, Hambrecht und Merk [2]), 6 Stunden im Bombenrohr auf 170—180° erhitzt. Der feste Teil des Bombeninhaltes wurde abfiltriert und mit farblosem Schwefelammonium so lange ausgewaschen, bis der ausgeschiedene Schwefel gelöst war. Der zum Schlusse mit Wasser nachgewaschene Rückstand wurde dann in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem alkoholischen Filtrat kristallisierten kleine, weiße Blättchen vom F. P. 250—252°.

[1]) A. 237, 340.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 80, 192 u. Bd. 81, 74.

Analyse:

0,2085 g Sbst. lieferten bei 20° und 738 mm Druck 12 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{13}ON$ (M.-G. = 235).

Berechnet:	Gefunden:
5,96 % N.	6,36 % N.

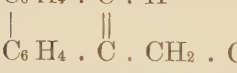
Analyse:

0,1682 g Sbst. : 0,5038 g CO_2 : 0,0872 g H_2O.

$C_{16}H_{13}ON$ (M.-G. = 235).

Berechnet:	Gefunden:
81,70 % C.	81,60 % C.
5,53 % H.	5,80 % H.

9-Phenanthren-essigsäure,



Das Filtrat des Bombeninhaltes wurde zur Zerstörung des Schwefelammoniums mit Salzsäure angesäuert und gekocht. Nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs wurde der Rückstand mit Natronlauge in der Kälte schwach alkalisch gemacht, wobei die ausgeschiedene Säure wieder in Lösung geht, während der ausgeschiedene Schwefel größtenteils ungelöst zurückbleibt und abfiltriert wird. Die Lösung wird angesäuert und mit Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung kristallisiert die Säure in kleinen Nädelchen; sie schmilzt bei 213—215°.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in Ammoniak gelöst, durch Kochen der Über-

schuß der Base entfernt und die Lösung mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz der Säure scheidet sich dabei als gelber, gallertartiger Niederschlag aus.

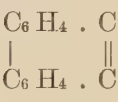
Analyse:

0,102 g Sbst. : 0,0321 g Ag.

$C_{16}H_{11}O_2Ag$ (M.-G. = 343).

Berechnet:	Gefunden:
31,50 % Ag.	31,47 % Ag.

9-Dichloräthylphenanthren,



Zur Darstellung dieses Clorids wurden 2 g Keton mit 2 g Phosphorpentachlorid in einer Reibschale so lange zusammengerieben, bis sich das Gemisch zum Teil verflüssigt. Versetzt man dann das Reaktionsprodukt unter Kühlung vorsichtig mit Eisstückchen, um das gebildete Phosphoroxychlorid zu zerstören, so fällt ein brauner Niederschlag aus; dieser wurde in Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Das so gereinigte Dichlorid kristallisiert aus Benzol in kleinen, gelben an der Luft sich leicht dunkel färbenden Nädelchen, die sich ohne zu schmelzen zwischen 80° und 100° unter Schwarzfärbung zersetzen.

Carius-Analyse:

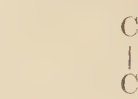
0,175 g Sbst. : 0,1795 g Ag Cl.

$C_{16}H_{12}Cl_2$ (M.-G. = 274,9).

Berechnet:	Gefunden:
25,80 % Cl.	25,35 % Cl.

Reduktionsprodukte des 9-Acetylphenanthrens:

9-Phenanthryl-methyl-carbinol,



1 g in Eisessig gelöstes Keton wurde nach und nach mit 3—4 g Zinkstaub versetzt und unter Rühren auf einem Wasserbade 1½ Tage erwärmt. Der überschüssige Zinkstaub mit dem ausgeschiedenen Zinkacetat wird abfiltrirt und das Filtrat in Wasser gegossen; es entsteht alsdann ein weißer, flockiger Niederschlag. Dieser wurde gut ausgewaschen und ein Teil desselben mit Kali gekocht, um zu prüfen, ob sich statt des Alkohols der Essigsäureester desselben gebildet hatte. Da Essigsäure nicht nachgewiesen werden konnte, so hatte sich nur der Alkohol gebildet. Aus Benzol kristallisiert derselbe in Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 136°. Das Phenanthrylmethylcarbinol ist schon von Pschorr[1]) aus 9-Bromphenanthren mit Hülfe der Grignard'schen Reaktion dargestellt worden.

Analyse:

0,134 g Sbst. : 0,424 g CO_2 : 0,0791 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O$ (M.-G. = 222).

Berechnet:	Gefunden:
86,50 % C.	86,35 % C.
6,30 % H.	6,60 % H.

[1]) B. 39, 3128.

9-Äthyl-phenanthren,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, C \,.\, H \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 \,.\, C \,.\, CH_2 \,.\, CH_3. \end{array}$$

1,5 g Keton wurden mit 10—12 g wässeriger Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,7) und 0,5 g rotem Phosphor 6 Stunden in einer Bombe auf 180—185° erhitzt. Der abfiltrierte, zum Teil harzig aussehende Bombeninhalt wurde zur Entfernung des Jods mit Natronlauge gekocht. In einer Reibschale mit Alkohol digeriert ging der größte Teil des Kohlenwasserstoffs in Lösung, während das Harz ungelöst zurückblieb. Aus der alkoholischen, mit Tierkohle gekochten Lösung kristallisiert das Äthyl-phenanthren in glänzenden Nadeln vom F. P. 61°.

Analyse:

0,0985 g Sbst. : 0,3365 g CO_2 : 0,0625 g H_2O.

$C_{16}H_{14}$ (M.-G. = 206).

Berechnet:	Gefunden:
93,20 % C.	93,10 % C.
6,80 % H.	7,10 % H.

II.

9-,10-Diacetylphenanthren,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, C \,.\, CO \,.\, CH_3 \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 \,.\, C \,.\, CO \,.\, CH_3. \end{array}$$

In dem bei der Darstellung des Monoacetylphenanthrens näher beschriebenen Apparate wurden 40 g

frisch dargestelltes, vollkommen trockenes Aluminiumchlorid, 45 g frisch destilliertes Acetylchlorid, gelöst in wenig Schwefelkohlenstoff, vereinigt und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Durch den Tropftrichter wurden dann 30 g Phenanthren, das ebenfalls in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff gelöst war, langsam zutropfen gelassen. Nach Verlauf von 3—4 Stunden ist der ganze Kolbeninhalt zähflüssig geworden, der nun unter Rühren mit Eiswasser zersetzt wird. Das Reaktionsgemisch darf hierbei höchstens Handwärme annehmen, andernfalls ist der Kolben von außen zu kühlen. Nur bei der Kühlung scheidet sich die Acetylverbindung direkt filtrierbar ab, während bei höherer Temperatur der größte Teil derselben in dem warmen Schwefelkohlenstoff gelöst wird und nur schwer wieder aus der Lösung kristallisiert erhalten werden kann. Für ein gutes Gelingen dieser Reaktion ist, wie durch viele Versuche festgestellt wurde, durchaus frisch dargestelltes und absolut trockenes Aluminiumchlorid notwendig. Aus Benzol und Alkohol umkristallisiert, erhält man das Diacetylphenanthren in weißen, grünlich fluorescierenden Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 178°.

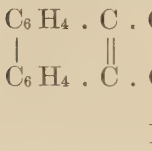
Analyse:

0,1845 g Sbst. : 0,557 g CO_2 : 0,0943 g H_2O.

$C_{18}H_{14}C_2$ (G.-M. = 262).

Berechnet:	Gefunden:
82,40% C.	82,32% C.
5,40% H.	5,72% H.

Mono-Phenylhydrazon des Diacetylphenanthrens,



1 g Diketon wird mit 0,9 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde hat sich der größte Teil des Monohydrazons schon in der heißen alkoholischen Lösung abgeschieden; sein F. P. liegt bei 189°.

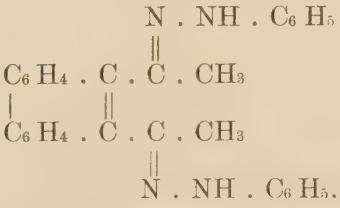
Analyse:

0,1367 g Sbst. lieferten bei 26° und 736 mm Druck 10,5 ccm Stickstoff.

$C_{24}H_{20}ON_2$ (M.-G. = 352,15).

Berechnet:	Gefunden:
7,95 % N.	8,21 % N.

Diphenylhydrazon des Diacetylphenanthrens,



1 g Diketon wird mit 1,8 g Phenylhydrazon in Eisessig gelöst und auf einem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Dihydrazon in Form kleiner, gelber Nadeln ab; es schmilzt bei 238°.

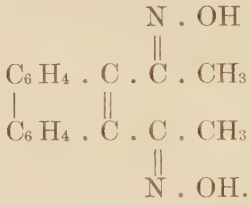
Analyse:

0,1400 g Sbst. lieferten bei 22° und 740 mm Druck 17,5 ccm Stickstoff.

$C_{30}H_{26}N_4$ (M.-G. = 442,2).

Berechnet:	Gefunden:
13,32 % N.	13,70 % N.

9-, 10-Diacetylphenanthren-diketoxim,



2 g Diketon werden in alkoholischer Lösung mit 1,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 4—5 g Natriumhydroxyd, beide in wenig Wasser gelöst, etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, fällt das Dioxim aus, das aus Alkohol und Benzol in Blättchen vom F. P. 258—260° kristallisiert.

Analyse:

0,1084 g Sbst. lieferten bei 18° und 740 mm Druck 9,5 ccm Stickstoff.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ (M.-G. = 292,1).

Berechnet:	Gefunden:
9,59 % N.	9,81 % N.

Oxydations- und Reduktionsprodukte des Diacetylphenanthrens:

9-,10-Phenanthrendiketodicarbonsäure-anhydrid,

Die Oxydation wurde in diesem Falle in der gleichen Weise ausgeführt wie oben beim Monoacetylphenanthren näher angegeben worden ist. Auf 1 g Diketon gelangten 4—5 g Chromsäureanhydrid zur Einwirkung. Der abfiltrierte, gallertartig aussehende und nur schwer auswaschbare Niederschlag wurde zur Entfernung des Chromoxyds in Ammoniak gelöst und die blutrotgefärbte Lösung von dem Ungelösten abfiltriert. Der durch Ansäuren wieder ausgefällte Niederschlag ging beim Trocknen in ein hellgelbes Pulver über, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen war. Sein F. P. liegt über 360°.

Analyse:

0,1655 g Sbst. : 0,4317 g CO_2 : 0,0417 g H_2O.

$C_{18}H_8O_5$ (M.-G. = 304).

Berechnet:	Gefunden:
71,07 % C.	71,11 % C.
2,63 % H.	2,82 % H.

Silbersalz der 9-,10-Phenanthrendiketodicarbonsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, C \,.\, CO \,.\, CO_2\,Ag \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 \,.\, C \,.\, CO \,.\, CO_2\,Ag. \end{array}$$

$^1/_2$ Gramm des Anhydrids wurde in Ammoniak gelöst, der Überschuß desselben durch Kochen vetrieben und darauf die Lösung mit Silbernitrat versetzt. Das ausgefallene gelb gefärbte Salz wurde gut ausgewaschen, getrocknet und analysiert.

Analyse:

0,1542 g Sbst. : 0,0628 g Ag.

$C_{18}H_8O_6Ag_2$ (M.-G. = 535,9).

Berechnet:	Gefunden:
40,30 % Ag.	40,79 % Ag.

9-,10-Phenanthrylen-dimethyl-dicarbinol,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, C \,.\, CHOH \,.\, CH_3 \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 \,.\, C \,.\, CHOH \,.\, CH_3. \end{array}$$

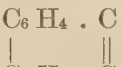
2 g Diketon werden in Eisessig gelöst, unter Rühren allmählich mit 4—5 g Zinkstaub versetzt und auf einem Wasserbade erwärmt. Der überschüssige Zinkstaub und das ausgeschiedene Zinkacetat werden abfiltriert, worauf das Filtrat in Wasser gegossen wird. Der entstehende weiße Niederschlag kristallisiert aus Alkohol oder Benzol in kleinen Blättchen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 165—166°.

Analyse:

0,1125 g Sbst. : 0,3346 g CO_2 : 0,0702 g H_2O.
$C_{18}H_{18}O_2$ (M.G. = 266,1).

Berechnet:	Gefunden:
81,10 % C.	81,10 % C.
6,81 % H.	6,98 % H.

9-,10-Tetrachlordiäthylphenanthren.



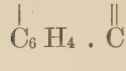
2 g Diketon wurden in der beim Monoacetylphenanthren schon näher beschriebenen Weise mit 4 g Phosphorpentachlorid behandelt. Das entstehende gelbe, in kleinen Blättchen kristallisierende Tetrachlorid bräunt und zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei 130—140°, ohne zu schmelzen.

Carius-Analyse:

0,1041 g Sbst. : 0,1595 g Ag—Cl.
$C_{18}H_{14}Cl_4$ (M.-G. = 372).

Berechnet:	Gefunden:
38,12 % Cl.	37,90 % Cl.

9-,10-Diäthylphenanthren,



2 g Diketon werden in der beim Monoacetylphenanthren schon näher beschriebenen Weise mit

Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Bombenrohr auf 180° erhitzt und die entstehende Masse auf die gleiche Art, wie dort gezeigt, gereinigt. Man erhält alsdann das Diäthylphenanthren in großen, glänzenden Blättchen; sein Schmelzpunkt liegt bei 90—91°.

Analyse:

0,0995 g Sbst. : 0,3365 g CO_2 : 0,0720 g H_2O.

$C_{18}H_{18}$ (M.-G. = 234,1).

Berechnet:	Gefunden:
92,25 % C.	92,20 % C.
7,75 % H.	8,10 % H.

III.

9-Benzoyl-phenanthren,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, C \,.\, H \\ \;| \qquad\quad \| \\ C_6H_4 \,.\, C \,.\, CO \,.\, C_6H_5. \end{array}$$

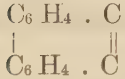
In dem bei der Darstellung des Monoacetylphenanthrens näher beschriebenen Apparate wurden 10 g Phenanthren, in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 5 g Benzoylchlorid und 8—10 g frisch dargestelltem Aluminiumchlorid versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 25—30° einen halben Tag aufeinander wirken gelassen. Nach dem Versetzen mit Wasser und Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs erhält man eine hellgelbe, zähflüssige Substanz, die zunächst zur Entfernung des überflüssigen Benzoylchlorids und der etwa gebildeten Benzoesäure längere Zeit mit Natronlauge gekocht wurde. Nach starker Kühlung konnte man die wässerige Lösung direkt abgießen. Gelang es nicht aus der rückständigen

Masse etwas Kristallisierbares abzuscheiden, so mußte sie mit Alkohol aufgekocht werden. Dabei blieb der größte Teil des Harzes ungelöst zurück, während das Benzoylphenanthren in Lösung ging. Läßt man den Alkohol verdunsten, so scheidet sich ein Öl ab, aus dem die Benzoylverbindung langsam auskristallisiert. Die Kristalle wurden auf einen Tonteller abgepreßt und so von dem anhängenden Öle befreit. Nochmals aus Alkohol umkristallisiert, erhält man dieses Keton in glänzenden, weißen Nadeln vom F. P. 127°.

Analyse:
0,1540 g Sbst. : 0,5057 g CO_2 : 0,0716 g H_2O.
$C_{21}H_{14}O$ (M.-G.=282,1).

Berechnet:	Gefunden:
89,4 % C.	89,45 % C.
5,0 % H.	5,20 % H.

9-Benzyl-phenanthren,



$C_6H_4 . C . H$
$C_6H_4 . C . CH_2 . C_6H_5$.

2 g Benzoylphenanthren wurden mit Zinkstaub gemischt einer Zinkstaubdestillation unterworfen und unter Durchleiten von Wasserstoffgas über eine 25 cm lange, stark erhitzte Zinkstaubbimsteinschicht destilliert. Das in geringer Menge übergehende Produkt wurde in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht; aus dem alkoholischen Filtrat kristallisierten große, weiße Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 91—92° lag.

Analyse:
0,0989 g Sbst. : 0,3415 g CO_2 : 0,0566 g H_2O.
$C_{21}H_{16}$ (M.-G.=268,2).

Berechnet:	Gefunden:
94,0 % C.	94,15 % C.
6,0 % H.	6,41 % H.

9-,10-Dibenzoyl-phenanthren,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, C \,.\, CO \,.\, C_6H_5 \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 \,.\, C \,.\, CO \,.\, C_6H_5. \end{array}$$

Die Darstellung des Dibenzoylphenanthrens vollzieht sich in ähnlicher Weise wie die weiter oben ausführlich beschriebene Darstellung des Diacetylphenanthrens, indem man das in Schwefelkohlenstoff gelöste Phenanthren unter Umrühren in die siedende Mischung der anderen Reagentien tropfen läßt. Bei Beobachtung der dort näher angegebenen Vorsichtsmaßregeln gelingt es auch hier, ein direkt filtrierbares Produkt abzuscheiden, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, das aber aus einer Mischung von Benzol und Schwefelkohlenstoff in Blättchen vom F. P. 317 ° kristallisiert. Die Ausbeuten lassen indessen zu wünschen übrig.

Analyse:

0,1215 g Sbst. : 0,3875 g CO_2 : 0,0541 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_2$ (M.-G. = 386,1).

Berechnet:	Gefunden:
87,0 % C.	87,0 % C.
4,7 % H.	4,98 % H.

9-,10-Dibenzyl-phenanthren,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, C \,.\, CH_2 \,.\, C_6H_5 \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 \,.\, C \,.\, CH_2 \,.\, C_6H_5. \end{array}$$

1 g Dibenzoylphenanthren wurden mit 8—10 g Jodwasserstoffsäure (spec. G. 1,7) 6 Stunden im Bombenrohr auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt zum Teil mit langen Kristallnadeln durchsetzt, die abfiltriert und zur Entfernung des ausgeschiedenen Jods mit Natronlauge gekocht wurden. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wurde der Kohlenwasserstoff in einer Mischung von Alkohol und Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Das Dibenzylphenanthren kristallisiert in Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 180—182°.

Analyse:

0,1125 g Sbst. : 0,3860 g CO_2 : 0,0655 g H_2O.

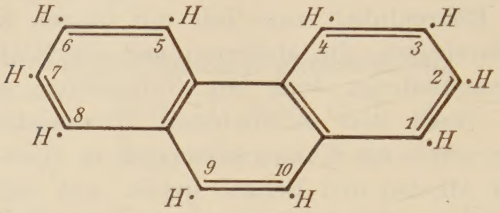
$C_{28}H_{22}$ (M.-G. = 358).

Berechnet:	Gefunden:
93,9 % C.	93,55 % C.
6,1 % H.	6,52 % H.

Überblick

über die in vorstehender Arbeit neu dargestellten Phenanthren-Verbindungen:

Formel des



Phenanthrens

I. 1) 9-Acetyl-phenanthren.
2) Phenylhydrazon des 9-Acetylphenanthrens.
3) Oxim des 9-Acetylphenanthrens.
4) Phenanthrenchinon:
a. Labile Modifikation, Blättchen.
b. Stabile Modifikation, Nadeln.
5) 9-Phenanthren-essigsäureamid.
6) 9-Phenanthren-essigsäure.
7) Silbersalz der 9-Phenanthrenessigsäure.
8) 9-Dichlor-äthyl-phenanthren.
9) 9-Phenanthryl-methyl-carbinol.
10) 9-Äthyl-phenanthren.

II. 1) 9-, 10-Diacetyl-phenanthren.
2) 9-Phenylhydrazon d. 9-,10-Diacetylphenanthrens.
3) 9-, 10-Diphenhylhydrazon des „ .
4) Dioxim des 9-, 10-Diacetylphenanthrens.
5) 9-, 10-Phenanthren-diketo-dicarbonsäure-anhydr.
6) Silbersalz der 9-,10 Phenanthrendiketodicarbonsäure.
7) 9-, 10-Phenanthrylen-dimethyl-dicarbinol.
8) 9-, 10-Tetrachlor-diäthyl-phenanthren.
9) 9-, 10-Diäthyl-phenanthren.

III. 1) 9-Benzoyl-phenanthren.
2) 9-Benzyl-phenanthren.
3) 9-, 10-Dibenzoyl-phenanthren.
4) 9-, 10-Dibenzyl-phenanthren.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt, auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Auch Herrn Prof. Dr. L. Gattermann bin ich für seine freundlichen Ratschläge und das meinen Untersuchungen allzeit bewiesene Interesse zu großem Dank verpflichtet.